

2271/66100

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this office.

Date of Application:           October 19, 2000

Application Number:           Japanese Patent Application  
                                  No. 2000-318988

Applicant(s):                 RICOH COMPANY, LTD.

September 6, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kouzo Oikawa (Seal)

Certificate No.2001-3082359<sup>7</sup>

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Jc997 U.S. PTO  
09/981848  
10/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月19日

出 願 番 号

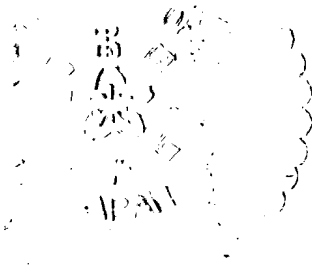
Application Number:

特願2000-318988

出 願 人

Applicant(s):

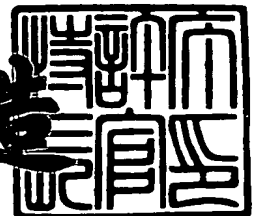
株式会社リコー



2001年 9月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082359

【書類名】 特許願

【整理番号】 0007489

【提出日】 平成12年10月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 03/18

【発明の名称】 結晶成長方法および結晶成長装置およびⅠⅠⅠ族窒化物  
結晶および半導体デバイス

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー  
内

【氏名】 皿山 正二

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5

【氏名】 島田 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

【氏名】 山根 久典

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県宮城郡利府町青山3-3-1

【氏名】 青木 真登

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

【氏名又は名称】 株式会社 リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100090240

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区浅間町1丁目5番1号 インテンシ

ヨシ横浜 601号

【弁理士】

【氏名又は名称】 植本 雅治

【電話番号】 045-316-1042

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009793

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808722

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質とが混合融液を形成しており、前記混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させるときに、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】 請求項1記載の結晶成長方法において、前記混合融液を保持する混合融液保持容器の容器内形状によって、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項3】 請求項2記載の結晶成長方法において、前記混合融液保持容器として、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなる形状のものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項4】 請求項2記載の結晶成長方法において、前記混合融液保持容器として、その内壁の一部に横断面積が小さい部分を有しているものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項5】 請求項2記載の結晶成長方法において、混合融液保持容器として、その容器内形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から、横断面積が一樣となるか、もしくは、下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状のものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項6】 反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質とが混合融液を形成しており、この混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させる結晶成長装置であって、反応容器内には、混合融液を保持する混合融液保持容器が設けられ、

混合融液保持容器は、その容器内形状が、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせる形状のものとなっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 7】 請求項 6 記載の結晶成長装置において、前記混合融液保持容器は、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなる形状となっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 8】 請求項 6 記載の結晶成長装置において、前記混合融液保持容器は、その内壁の一部に横断面積が小さい部分を有していることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 9】 請求項 6 記載の結晶成長装置において、混合融液保持容器は、その容器内形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から、横断面積が一様となるか、もしくは、下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状となっていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 10】 請求項 7 または請求項 8 記載の結晶成長装置において、反応容器 101 内を結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置がさらに設けられていることを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 11】 請求項 9 記載の結晶成長装置において、第 1 の加熱装置と、第 2 の加熱装置とがさらに設けられており、第 1 の加熱装置と第 2 の加熱装置とによって、前記混合融液保持容器の上部の加熱温度と前記混合融液保持容器の下部の加熱温度との間に所定の温度差を設定することを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 12】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させた III 族窒化物結晶。

【請求項 13】 請求項 12 記載の III 族窒化物結晶を用いて作製した半導体デバイス。

【請求項 14】 請求項 13 記載の半導体デバイスは、400nm より短い波長で発光する発光デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶およびII族窒化物半導体デバイスに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

現在、紫～青～緑色光源として用いられているInGaAlN系（III族窒化物）デバイスは、そのほとんどがサファイアあるいはSiC基板上にMO-CVD法（有機金属化学気相成長法）やMBE法（分子線結晶成長法）等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアやSiCを基板として用いる場合には、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなる。このために、デバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題がある。

#### 【0003】

さらに、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。また、サファイア基板上に作製したII族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（LD）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を100 $\mu$ m以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも、従来のLDのような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

#### 【0004】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。

#### 【0005】

例えば文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」(以下、第1の従来技術と称す)には、図7に示すようなレーザダイオード(LD)が示されている。図7のレーザダイオードは、MO- $\text{VPE}$ (有機金属気相成長)装置にてサファイア基板1上にGa $\text{N}$ 低温バッファ層2とGa $\text{N}$ 層3を順次成長した後に、選択成長用の $\text{SiO}_2$ マスク4を形成する。この $\text{SiO}_2$ マスク4は、別のCVD(化学気相堆積)装置にて $\text{SiO}_2$ 膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、この $\text{SiO}_2$ マスク4上に再度、MO- $\text{VPE}$ 装置にて20 $\mu\text{m}$ の厚さのGa $\text{N}$ 膜3を成長することで、横方向にGa $\text{N}$ が選択成長し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。さらに、その上層に形成されている変調ドープ歪み超格子層(MD-SLS)5を導入することで、活性層6へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長及び変調ドープ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となる。

## 【0006】

この第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGa $\text{N}$ 膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。さらには、 $\text{SiO}_2$ マスク形成工程を挟んで、MO- $\text{VPE}$ 装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

## 【0007】

また、別の方法として、例えば文献「Applied Physics Letters, Vol.73, No. 6, P.832-834(1998)」(以下、第2の従来技術と称す)には、Ga $\text{N}$ 厚膜基板を応用することが提案されている。この第2の従来技術では、前述の第1の従来技術の20 $\mu\text{m}$ の選択横方向成長後に、H- $\text{VPE}$ (ハイドライド気相成長)装置にて200 $\mu\text{m}$ のGa $\text{N}$ 厚膜を成長し、その後に、この厚膜成長したGa $\text{N}$ 膜を150 $\mu\text{m}$ の厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、Ga $\text{N}$ 基板を作製する。このGa $\text{N}$ 基板上にMO- $\text{VPE}$ 装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、



結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。

#### 【0008】

しかしながら、第2の従来技術は、第1の従来技術よりもさらに工程が複雑になっており、より一層のコスト高となる。また、第2の従来技術の方法で200  $\mu\text{m}$ ものGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>厚膜を成長させる場合には、基板であるサファイアとの格子定数差及び熱膨張係数差に伴う応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じるといった問題が新たに発生する。また、このような複雑な工程を行なっても結晶欠陥密度は $10^6$ 個/ $\text{cm}^2$ 台程度までしか低減できず、実用的な半導体デバイスを得ることができない。

#### 【0009】

この問題を回避するために、特開平10-256662号には、厚膜成長する元の基板（特開平10-256662号ではサファイアとスピネルが最も望ましいと記載されている）の厚さを1mm以上とすることが提案されている。この厚さ1mm以上の基板を用いることにより、厚膜のGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>膜を200  $\mu\text{m}$ 成長しても、基板の反りやクラックが生じないとしている。しかし、このように厚い基板は、基板自体のコストが高く、また研磨に多くの時間を費やす必要があり、研磨工程のコストアップにつながる。すなわち、厚い基板を用いることにより、薄い基板を用いる場合に比較して、コストが高くなる。また、厚い基板を用いる場合には、厚膜のGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>膜を成長した後は基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても、結晶品質の高いGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>基板を大面積化で容易に作成することはできない。

#### 【0010】

一方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, p.153-158(1998)」(以下、第3の従来技術と称す)には、Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>のバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることが提案されている。この技術は、1400~1700℃の高温、及び数10kbarもの超高圧の窒素圧力中で、液体GaからGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>を結晶成長させる手法となっている。この場合には、このバルク成

長したGa<sub>2</sub>N基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第1及び第2の従来技術のように工程を複雑化させることなく、Ga<sub>2</sub>N基板を提供できる。

#### 【0011】

しかしながら、第3の従来技術では、高温、高圧中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさは高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

#### 【0012】

この高温、高圧中でのGa<sub>2</sub>N結晶成長の問題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Materials Vol.9 (1997) P.413-416」(以下、第4の従来技術と称す)には、アルカリ金属であるNaをフラックスとして用いたGa<sub>2</sub>N結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム(Na<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)と金属Gaをフラックスおよび原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸法;内径=7.5mm、長さ=100mm)に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を600~800℃の温度で24~100時間保持することにより、Ga<sub>2</sub>N結晶を成長させるものである。この第4の従来技術の場合には、600~800℃程度の比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々100kg/cm<sup>2</sup>程度と第3の従来技術に比較して圧力を低くできる点が特徴である。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第3の従来技術の場合と同様に小さすぎる。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、第1や第2の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第3の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第3や第4の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶を提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な

結晶成長方法および結晶成長装置を提供し、さらに、高性能なIII族窒化物半導体デバイスを提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質とが混合融液を形成しており、前記混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させるときに、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

【0015】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の結晶成長方法において、前記混合融液を保持する混合融液保持容器の容器内形状によって、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

【0016】

また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、前記混合融液保持容器として、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなる形状のものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

【0017】

また、請求項4記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、前記混合融液保持容器として、その内壁の一部に横断面積が小さい部分を有しているものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

【0018】

また、請求項5記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、混合融液保持容器として、その容器内形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から、横断面積が一樣となるか、もしくは、下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状のものをを用いて、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

## 【 0 0 1 9 】

また、請求項 6 記載の発明は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくとも III 族金属を含む物質とが混合融液を形成しており、この混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III 族金属と窒素から構成される III 族窒化物を結晶成長させる結晶成長装置であって、反応容器内には、混合融液を保持する混合融液保持容器が設けられ、混合融液保持容器は、その容器内形状が、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせる形状のものとなっていることを特徴としている。

## 【 0 0 2 0 】

また、請求項 7 記載の発明は、請求項 6 記載の結晶成長装置において、前記混合融液保持容器は、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなる形状となっていることを特徴としている。

## 【 0 0 2 1 】

また、請求項 8 記載の発明は、請求項 6 記載の結晶成長装置において、前記混合融液保持容器は、その内壁の一部に横断面積が小さい部分を有していることを特徴としている。

## 【 0 0 2 2 】

また、請求項 9 記載の発明は、請求項 6 記載の結晶成長装置において、混合融液保持容器は、その容器内形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から、横断面積が一樣となるか、もしくは、下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状となっていることを特徴としている。

## 【 0 0 2 3 】

また、請求項 1 0 記載の発明は、請求項 7 または請求項 8 記載の結晶成長装置において、反応容器 1 0 1 内を結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置がさらに設けられていることを特徴としている。

## 【 0 0 2 4 】

また、請求項 1 1 記載の発明は、請求項 9 記載の結晶成長装置において、第 1 の加熱装置と、第 2 の加熱装置とがさらに設けられており、第 1 の加熱装置と第 2 の加熱装置とによって、前記混合融液保持容器の上部の加熱温度と前記混合融液保持容器の下部の加熱温度との間に所定の温度差を設定することを特徴として

いる。

【 0 0 2 5 】

また、請求項 1 2 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させた III 族窒化物結晶である。

【 0 0 2 6 】

また、請求項 1 3 記載の発明は、請求項 1 2 記載の III 族窒化物結晶を用いて作製した半導体デバイスである。

【 0 0 2 7 】

また、請求項 1 4 記載の発明は、請求項 1 3 記載の半導体デバイスは、4 0 0 nm より短い波長で発光する発光デバイスであることを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。本発明は、反応容器内に、アルカリ金属と少なくとも III 族金属を含む物質との混合融液があり、この混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから、III 族金属と窒素とにより構成される III 族窒化物を結晶成長させるものであって、III 族窒化物を結晶成長させるときに、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

ここで、混合融液を保持する混合融液保持容器の容器内形状によって、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明による III 族窒化物結晶の成長方法をより具体的に説明する。すなわち、反応容器内には、アルカリ金属と少なくとも III 族金属を含む物質、及び少なくとも窒素を含む物質が存在する。これらの物質は外部から供給しても良いし、あるいは、最初から反応容器内に存在させても良い。また、この反応容器には温度制御機構が設けられており、反応容器内を結晶成長可能な温度に上げること、及び、結晶成長が停止する温度に下げること、及び、それらの温度に任意の時間

保持することが可能となっている。反応容器内の温度および実効窒素分圧をIII族窒化物結晶が結晶成長する条件に設定することにより、III族窒化物の結晶成長を開始させることが可能である。

## 【 0 0 3 1 】

上記温度制御機構によって所定の温度に設定したとき、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質とは、混合融液を形成する。この混合融液中に窒素が溶存する。なお、ここでいう溶存とは、窒素が混合融液中に溶けた状態で存在していることである。

## 【 0 0 3 2 】

本発明では、この段階で、混合融液中の溶存窒素の濃度に空間的な（局所的な）分布を生じさせる。なお、このような混合融液中における溶存窒素の局所的な濃度分布は、所定の温度の下で、混合融液保持容器内において窒素が混合融液の表面から混合融液内部に向けて移動し、この際、混合融液保持容器が後述のような容器内形状となっていることによって生じると考えられる。

## 【 0 0 3 3 】

そして、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることで、混合融液の特定の領域においてIII族窒化物の結晶を成長させることが可能となる。すなわち、結晶成長開始初期の時点において結晶核が生じるが、混合融液中の溶存窒素濃度に局所的な分布があると、結晶核の発生が混合融液中の一部に限定される。この結晶核が中心となり、III族窒化物の結晶成長を進行させることができる。

## 【 0 0 3 4 】

そして、所望の大きさに結晶成長した後に、反応容器の温度を、結晶を取り出すことができる程度の温度まで下げる。

## 【 0 0 3 5 】

なお、上述の説明において、および、以下の説明において、窒素とは、窒素分子あるいは窒素を含む化合物から生成された窒素分子や原子状窒素、および窒素を含む原子団および分子団のことである。

## 【 0 0 3 6 】

上述のように、本発明においては、混合融液を保持する混合融液保持容器の容器内形状によって、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせるようになっている。

## 【0037】

図1は本発明の結晶成長装置の構成例を示す図である。本発明の結晶成長装置は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質（例えば、Ga）とが混合融液を形成しており、この混合融液と少なくとも窒素（N）を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させるように構成されている。

## 【0038】

すなわち、図1を参照すると、反応容器101内には、混合融液保持容器102が設置されている。ここで、混合融液保持容器102の材質は、例えば、BN（窒化ホウ素）である。そして、混合融液保持容器102は、III族金属（例えば、Ga）とアルカリ金属（例えば、Na）とにより構成される混合融液103を保持するようになっている。

## 【0039】

また、図1を参照すると、反応容器101には、反応容器101内を結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が設けられている。また、反応容器101内の空間領域108には、窒素供給管104を通して、反応容器101外から窒素ガスが供給されるようになっており、窒素圧力を調整するために、図1の装置では、圧力調整機構105が設けられている。この窒素圧力調整機構105は、圧力センサー及び圧力調整弁等により構成されている。

## 【0040】

本発明では、混合融液保持容器102は、その容器内形状が、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせる形状のものとなっている。

## 【0041】

図2は混合融液保持容器102の一例を示す図である。図2の混合融液保持容器102は、その内壁102aの形状が、下方に向かって内容積（横断面積）が小さくなる形状となっている。ここで、混合融液保持容器102の内壁102a

の形状が下方に向かうに従って横断面積が小さくなる形状とは、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の形状が、円錐形状もしくは角錐形状で、下側に錘の頂点がある形状となっていることである。すなわち、図 2 の例では、混合融液 1 0 3 は、立体的には頂点を下にした円錐形状で削り取った形状の内壁 1 0 2 a で囲まれた部分に保持される。

#### 【 0 0 4 2 】

図 1、図 2 のような構成の結晶成長装置では、反応容器 1 0 1 の窒素圧力を 5 0 気圧にし、温度を結晶成長が開始する温度 7 5 0 ℃まで昇温する。この成長条件を一定時間保持することで、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 が混合融液保持容器 1 0 2 内に成長する。このとき結晶成長初期の段階で、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の核が発生し、そこを元に結晶成長が進行するが、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 が成長する領域は、図 2 の混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の傾斜した上部のみである。

#### 【 0 0 4 3 】

混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の形状が、図 2 のような形状（円錐形状や角錐形状のような形状）でなく、円柱形状や角柱形状のものである場合には、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の核は混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の全面に成長し、単結晶の III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 は大きくなる。これに対し、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の形状が図 2 のようになっている場合には、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の核発生は、混合融液 1 0 3 の一部の領域に留まり、混合融液 1 0 3 中の III 族金属（例えば、G a）を III 族窒化物単結晶（例えば、G a N 単結晶）の成長に効率的に利用可能となり、結晶形状の大きいものを得ることが可能となる。

#### 【 0 0 4 4 】

これは次のメカニズムによるものと考えられる。すなわち、反応容器 1 0 1 の空間領域 1 0 8 に充填されている窒素ガスからの窒素が、混合融液 1 0 3 の表面 1 0 3 a から混合融液 1 0 3 中に溶け込む（混合融液 1 0 3 の表面 1 0 3 a から混合融液 1 0 3 中に例えば拡散によって移動する）。混合融液保持容器 1 0 2 の



内壁102aの形状が図2に示すような形状である場合、混合融液103内の窒素の移動方向（窒素が混合融液103の表面103aから混合融液103の内部に拡散によって移動する方向（すなわち、上方から下方へ方向））に対して垂直な方向の混合融液保持容器102の内壁102aの横断面形状が変化している。そのため、混合融液103中での溶存窒素濃度に空間的な違い（分布）が生じ、III族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109の結晶核が混合融液保持容器102の内壁102aの一部で発生する。

## 【0045】

すなわち、混合融液保持容器102の内壁102aの横断面積を変化させると（混合融液103の横断面積を容器102の内壁102aの形状により変化させると）、混合融液103内に溶存窒素濃度の局所的な分布が生じることとなる。その結果、III族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109の結晶核の発生は、混合融液103中の一部に限定される。発生した結晶核を中心にして、さらにII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109の成長が進行するが、一度発生した結晶核の方が、結晶核が無い領域より優先的に結晶成長が進行する。このとき、混合融液保持容器102、及び、その内部の混合融液103の温度は均一である。従って、III族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109のV族原料となる窒素は、混合融液103の表面103aより拡散により移動し、III族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109の結晶核で消費されることとなる。この結果、混合融液保持容器102の内壁102aの一部にのみIII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109が成長し、結晶寸法の大きなIII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109が成長可能となる。

## 【0046】

また、図3は混合融液保持容器102の他の例を示す図である。図3の例では、混合融液保持容器102は、混合融液103の表面103aよりも下側の、混合融液保持容器102の内壁102aに突起126が設けられた構成となっている。

## 【0047】

図3の混合融液保持容器102を用いてIII族窒化物結晶（例えば、GaN結

晶) 1 0 9 を成長させる場合、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の突起 1 2 6 の先端付近を中心にIII族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の核が発生する。III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の核の発生は、混合融液 1 0 3 中において、突起 1 2 6 の先端付近の領域が支配的である。そのため、この領域の結晶核が中心となり、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の成長が進行し、結晶形状の大きいものを成長させることが可能となる。

#### 【0048】

図 1、図 3 のような構成の結晶成長装置では、反応容器 1 0 1 の窒素圧力を 5 0 気圧にし、温度を結晶成長が開始する温度 7 5 0℃まで昇温する。この成長条件を一定時間保持することで、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 が混合融液保持容器 1 0 2 内に成長する。このとき結晶成長初期の段階で、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の核が発生し、そこを元に結晶成長が進行するが、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 が成長する領域は、図 3 の混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a の突起 1 2 6 の先端付近の領域のみである。

#### 【0049】

これは次のメカニズムによるものと考えられる。すなわち、反応容器 1 0 1 の空間領域 1 0 8 に充填されている窒素ガスからの窒素が、混合融液 1 0 3 の表面 1 0 3 a から混合融液 1 0 3 中に溶け込む(混合融液 1 0 3 の表面 1 0 3 a から混合融液 1 0 3 中に例えば拡散によって移動する)。図 3 の例の場合、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁 1 0 2 a に突起 1 2 6 が設けられていることで、混合融液 1 0 3 内の窒素の移動方向に対して垂直な方向の混合融液保持容器 1 0 2 の内部の横断面形状が変化することとなる。そのため、混合融液 1 0 3 中の溶存窒素の濃度に空間的な違い(分布)が生じ、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の結晶核が突起 1 2 6 付近を中心に発生する。発生した結晶核を中心にし、更に、III族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 の成長が進行するが、一度発生した結晶核の方が、結晶核が無い領域より優先的に結晶成長が進行する。このとき、混合融液保持容器 1 0 2、及び、その内部の混合融液 1 0 3 の温度は均一である。従ってIII族窒化物結晶(例えば、Ga N 結晶) 1 0 9 のV族

原料となる窒素は、混合融液103の表面103aより拡散により移動し、III族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109の結晶核で消費されることとなる。この結果、混合融液保持容器102の内壁102aの一部にのみIII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109が成長し、結晶寸法の大きなIII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109が成長可能となる。

## 【0050】

なお、図3の例では、混合融液保持容器102の内壁102aに突起126を設けたが、突起126にかわる手段を設けることもできる。すなわち、混合融液保持容器102は、その内壁102aの一部に横断面積が小さい部分を有していれば良い。

## 【0051】

図4は本発明の結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図4において、図1と対応している箇所には同じ符号を付している。図4の結晶成長装置では、反応容器101内においてIII族窒化物結晶（例えば、GaN結晶）109を結晶成長可能な温度に制御できるように、第1の加熱装置116と、第2の加熱装置117とが設けられている。ここで、第1の加熱装置116と第2の加熱装置117とは、個別に温度制御が可能である。

## 【0052】

図5は混合融液保持容器102の他の例を示す図であり、図5の混合融液保持容器102は図4の結晶成長装置に用いられるようになっている。図5を参照すると、この混合融液保持容器102は、その内壁が上部内壁102aと下部内壁102bとにより構成されており、上部内壁102aは、下方に向かって内容積（横断面積）が小さくなるような形状となっている。また、下部内壁102bは、横断面積が一様な形状となっている。すなわち、図5の混合融液保持容器102の内壁の立体形状は、頂点を下にした円錐形状を途中で切り取り、円柱形状をその下に位置させたような形状となっている。

## 【0053】

図4、図5の構成の結晶成長装置では、反応容器101の窒素圧力を50気圧にし、第1の加熱装置116によって混合融液保持容器102の上部（102a

）の温度を結晶成長が開始する温度 7 5 0℃まで昇温する。また、第 2 の加熱装置 1 1 7 によって混合融液保持容器 1 0 2 の下部（1 0 2 b）の温度を 7 8 0℃にする。この成長条件を一定時間保持することで、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 が混合融液保持容器 1 0 2 内に成長する。このとき、結晶成長初期の段階で、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の核が発生し、そこを元に結晶成長が進行するが、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 が成長する領域は、図 5 の混合融液保持容器 1 0 2 の内壁の傾斜した上部のみ（上部内壁 1 0 2 a の一部の領域のみ）である。

## 【 0 0 5 4 】

III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）の結晶核 1 0 9 が混合融液保持容器 1 0 2 の内壁の一部にのみ発生するのは、図 2 の例の場合と同様である。ここで、図 5 の混合融液保持容器が図 2 の混合融液保持容器と異なる点は、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁の形状が、途中からは横断面積が一様な形状となっていることである。前述したように、混合融液保持容器の内壁が円柱形状や角柱形状である場合には、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の核は混合融液保持容器の内壁全面に成長し、単結晶の III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 は大きくなる。これに対し、混合融液保持容器が図 5 の形状である場合には、核発生は一部に留まり、混合融液中の III 族金属（例えば、G a）を III 族窒化物単結晶（例えば、G a N 単結晶）1 0 9 の成長に効率的に利用可能となり、結晶形状の大きいものが得られる。しかも、混合融液保持容器 1 0 2 の内壁の横断面積が途中から一様なものとなることで（すなわち、下部内壁 1 0 2 b の横断面積が一様となっていることで）、下部内壁 1 0 2 b の領域には、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の成長は抑制され、III 族金属（G a）とアルカリ金属（例えば、N a）から構成される混合融液が保持される。従って、下部内壁 1 0 2 b の領域が、III 族窒化物結晶（例えば、G a N 結晶）1 0 9 の III 族金属（例えば、G a）の保持領域となり、III 族金属（例えば、G a）が継続的に供給可能となり、結晶を十分な大きさまで成長できる。

## 【 0 0 5 5 】

さらに、図 4，図 5 の結晶成長装置では、混合融液保持容器 1 0 2 の上部と下

部で温度差があることで、混合融液 103 に対流が生じる。この対流により、II 族金属（例えば、Ga）が混合融液保持容器 102 の下部から供給され、また、V 族原料である窒素が上部から供給され、効率的な結晶成長が可能となる。

## 【0056】

なお、図 5 の結晶成長装置の例では、混合融液保持容器 102 は、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から横断面積が一樣となっているが、混合融液保持容器 102 は、その内壁の形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状となっても良い。

## 【0057】

また、混合融液保持容器 102 の容器内形状は、図 2，図 3，図 5 に示した形状である必要は無く、混合融液 103 内に溶存窒素濃度の局所的な分布が生じる形状であれば良い。また、混合融液保持容器 102 の容器内形状には、容器の内壁の形状のみならず、容器 102 内に、容器 102 とは別の冶具や機械装置等の物体を設置する場合、この物体の形状も含まれるとする。

## 【0058】

また、上述の各例では、低融点かつ高蒸気圧の金属（アルカリ金属）として Na を用いているが、Na のかわりに、カリウム（K）等を用いることもできる。すなわち、アルカリ金属としては、III 族窒化物結晶を成長させる温度において、融液となるものであれば、任意のアルカリ金属を用いることができる。

## 【0059】

また、上述の例では、少なくとも III 族金属元素を含む物質として、Ga を用いる場合を例示したが、Ga 以外にも、Al や In 等の単体の金属、あるいは、それらの混合物、合金等を用いることもできる。

## 【0060】

また、上述の例では、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガスを用いているが、窒素ガス以外にも、 $\text{NH}_3$  等のガスを用いることもできる。

## 【0061】

上述した本発明の結晶成長方法、結晶成長装置を用いて III 族窒化物結晶を結

晶成長させることで、結晶品質が高く、デバイスを作製することが可能な程度に大きいIII族窒化物結晶を、低コストで提供することができる。

## 【0062】

本発明によるIII族窒化物結晶の成長方法の一例としては、III族金属としてGa、窒素原料として窒素ガス、フラックスとしてNaを用い、反応容器及びフラックス容器の温度を750℃とし、窒素圧力を50kg/cm<sup>2</sup>Gに一定にする。このような条件下で、GaN結晶が成長可能である。

## 【0063】

また、本発明の成長方法により成長させたIII族窒化物結晶を用いて、III族窒化物半導体デバイスを作製することができる。

## 【0064】

図6は本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。なお、図6の例では、半導体デバイスは半導体レーザとして構成されている。図6を参照すると、この半導体デバイスは、上述したような仕方で結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いたn型GaN基板301上に、n型AlGaNクラッド層302、n型GaNガイド層303、InGaN MQW（多重量子井戸）活性層304、p型GaNガイド層305、p型AlGaNクラッド層306、p型GaNコンタクト層307が順次に結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MOVPE（有機金属気相成長）法やMBE（分子線エピタキシー）法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。

## 【0065】

次いで、GaN、AlGaN、InGaNの積層膜にリッジ構造を形成し、SiO<sub>2</sub>絶縁膜308をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及び下部に各々p側オーミック電極Al/Ni 309及びn側オーミック電極Al/Ti 310を形成して、図6の半導体デバイス（半導体レーザ）が構成される。

## 【0066】

この半導体レーザのp側オーミック電極Al/Ni 309及びn側オーミック電極Al/Ti 310から電流を注入することで、この半導体レーザは発振し、図6の矢印Aの方向にレーザ光を出射させることができる。

## 【0067】

この半導体レーザは、本発明のIII族窒化物結晶(GaN結晶)を基板301として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作且つ長寿命のものとなっている。また、GaN基板301はn型であることから、基板301に直接電極310を形成することができ、第1の従来技術(図7)のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出す必要がなく、低コスト化を図ることが可能となる。

## 【0068】

さらに、図6の半導体デバイスでは、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

## 【0069】

なお、上述の例では、InGaN MQWを活性層としたが、AlGaN MQWを活性層として、発光波長の短波長化することも可能である。本発明では、GaN基板の欠陥及び不純物が少ないことで、深い順位からの発光が少なくなり、短波長化しても高効率な発光デバイスが可能となる。

## 【0070】

具体的に、III族窒化物半導体デバイスとして、400nmより短い波長で発光する発光デバイス(紫外領域でも良好な特性を有する発光デバイス)を提供することができる。すなわち、従来技術では、GaN膜の発光スペクトルが深い順位からの発光が支配的となり、400nmより短い波長ではデバイス特性が悪いという問題があったが、本発明では、紫外領域でも良好な特性を有する発光デバイスを提供することができる。

## 【0071】

また、上述の例では、光デバイスへの応用について述べたが、電子デバイスに応用することも可能である。すなわち、欠陥の少ないGaN基板を用いることで、その上にエピタキシャル成長したGaN系薄膜も結晶欠陥が少なく、その結果、リーク電流を抑制できたり、量子構造にした場合のキャリア閉じ込め効果を高めたり、高性能なデバイスが実現可能となる。

## 【 0 0 7 2 】

## 【発明の効果】

以上に説明したように、請求項 1 乃至請求項 1 1 記載の発明によれば、反応容器内で、アルカリ金属と少なくとも III 族金属を含む物質とが混合融液を形成しており、前記混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III 族金属と窒素から構成される III 族窒化物を結晶成長させるときに、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせるので、第 1 や第 2 の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第 3 の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第 3 や第 4 の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードや LD 等のデバイスを作製するための実用的な大きさの III 族窒化物結晶を成長させることができる。

## 【 0 0 7 3 】

さらに、1 0 0 0℃以下と成長温度が低く、1 0 0 気圧程度以下と圧力も低い条件下で III 族窒化物の結晶成長が可能となることから、第 3 の従来技術のように超高压、超高温に耐えうる高価な反応容器を用いる必要がない。その結果、低コストでの III 族窒化物結晶及びそれを用いたデバイスを実現することが可能となる。

## 【 0 0 7 4 】

さらに、請求項 1 乃至請求項 1 1 記載の発明では、混合融液中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせることにより、III 族窒化物結晶の核発生を混合融液中の一部に限定することが可能となり、結晶形状の大きな III 族窒化物結晶を成長させることができる。

## 【 0 0 7 5 】

また、請求項 5、請求項 9 記載の発明では、混合融液保持容器の容器内形状が、下方に向かうに伴って横断面積が小さくなり、途中から、横断面積が一樣となるか、もしくは、下方に向かうに伴って横断面積が大きくなる形状となっていることから、この領域に混合融液が保持される。その結果、成長核が発生した領域に III 族金属を継続的に供給することができ、より大きな III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。



【0076】

また、請求項12記載の発明によれば、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶であるので、結晶品質が高く（結晶欠陥が少なく）、デバイスを作製することが可能な程度大きいIII族窒化物結晶を、低コストで提供することが可能となる。

【0077】

また、請求項13記載の発明によれば、請求項12記載のIII族窒化物結晶を用いて作製した半導体デバイスであるので、高性能なIII族窒化物半導体デバイスを低コストで提供することができる。なお、ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には、従来実現できていない高出力且つ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

【0078】

また、請求項14記載の発明によれば、請求項13記載の半導体デバイスは、400nmより短い波長で発光する発光デバイスであり、この波長域でも高効率に発光するデバイスを提供することができる。すなわち、請求項13の半導体デバイスは、結晶欠陥、不純物の少ないIII族窒化物半導体デバイスであるので、その結果、深い順位からの発光が抑制できた、高効率な発光特性を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図2】

混合融液保持容器の一例を示す図である。

【図3】

混合融液保持容器の一例を示す図である。

【図4】

本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図 5】

混合融液保持容器の一例を示す図である。

【図 6】

本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。

【図 7】

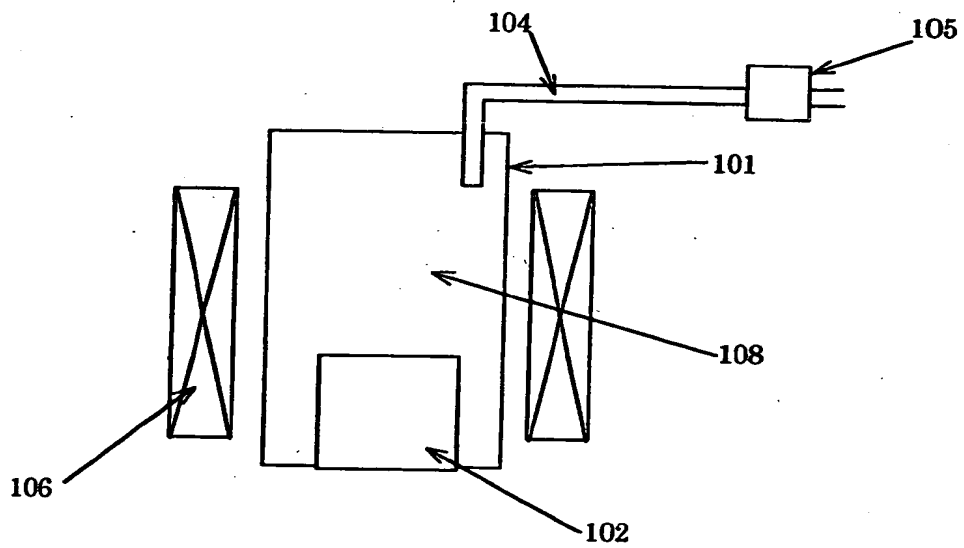
従来のレーザダイオードを示す図である。

【符号の説明】

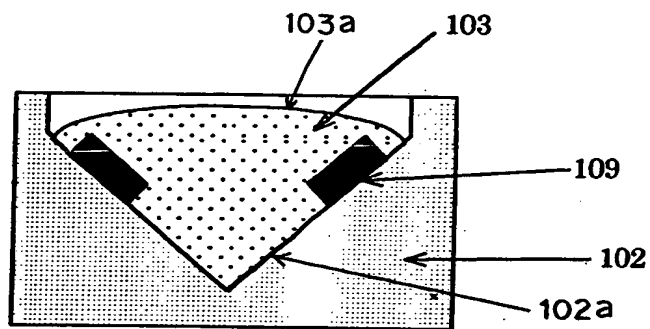
1 0 1	反応容器
1 0 2	混合融液保持容器
1 0 3	混合融液
1 0 4	窒素ガス供給管
1 0 5	窒素圧力調整機構
1 0 6	加熱装置
1 0 8	反応容器内の空間領域
1 0 9	III族窒化物 (G a N) 結晶
1 0 3 a	混合融液表面
1 2 6	混合融液保持容器の突起
1 1 6	第一の加熱装置
1 1 7	第二の加熱装置
3 0 1	n型G a N基板
3 0 2	n型A l G a Nクラッド層
3 0 3	n型G a Nガイド層
3 0 4	I n G a N MQW活性層
3 0 5	p型G a Nガイド層
3 0 6	p型A l G a Nクラッド層
3 0 7	p型G a Nコンタクト層
3 0 8	S i O <sub>2</sub> 絶縁膜
3 0 9	p側オーミック電極
3 1 0	n側オーミック電極

【書類名】 図面

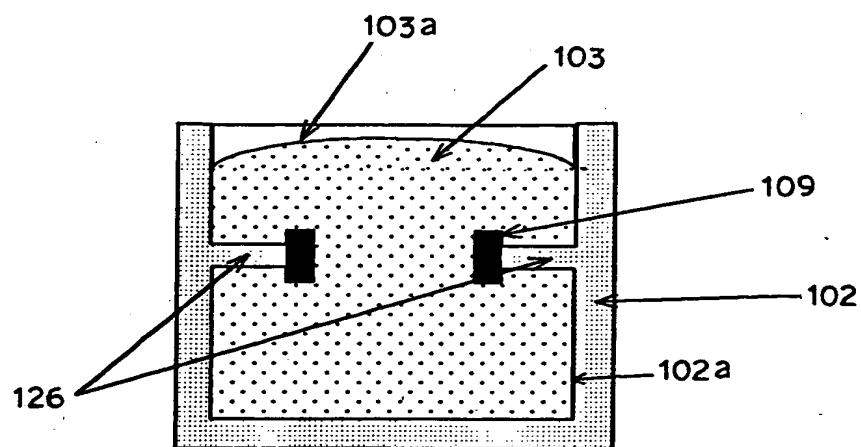
【図 1】



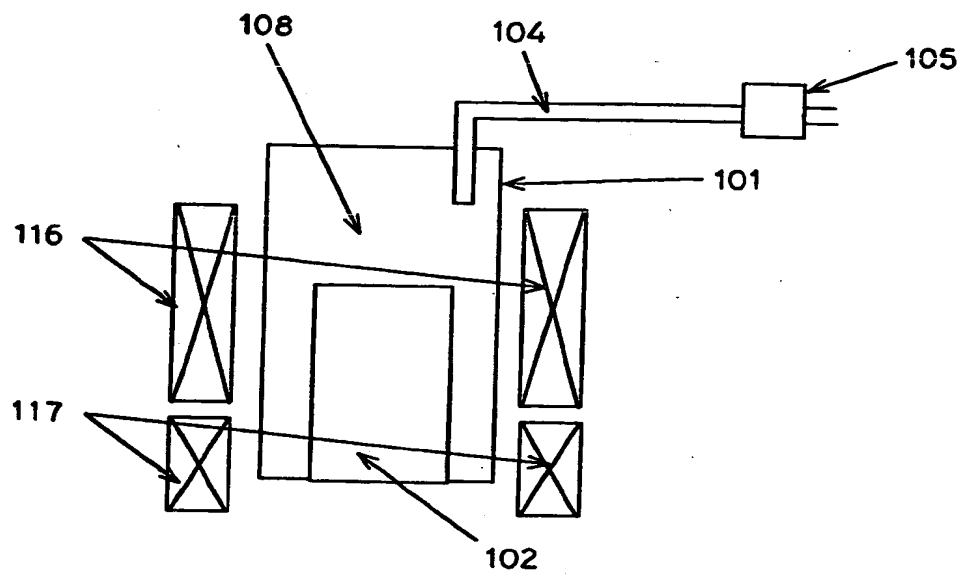
【図 2】



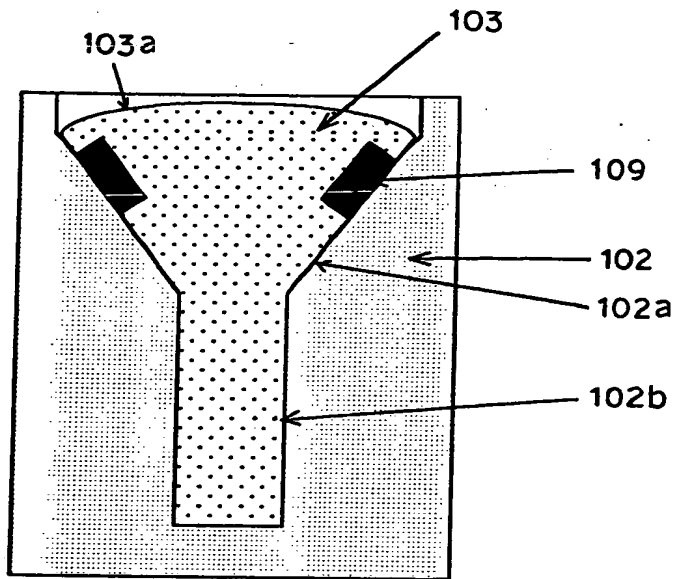
【図 3】



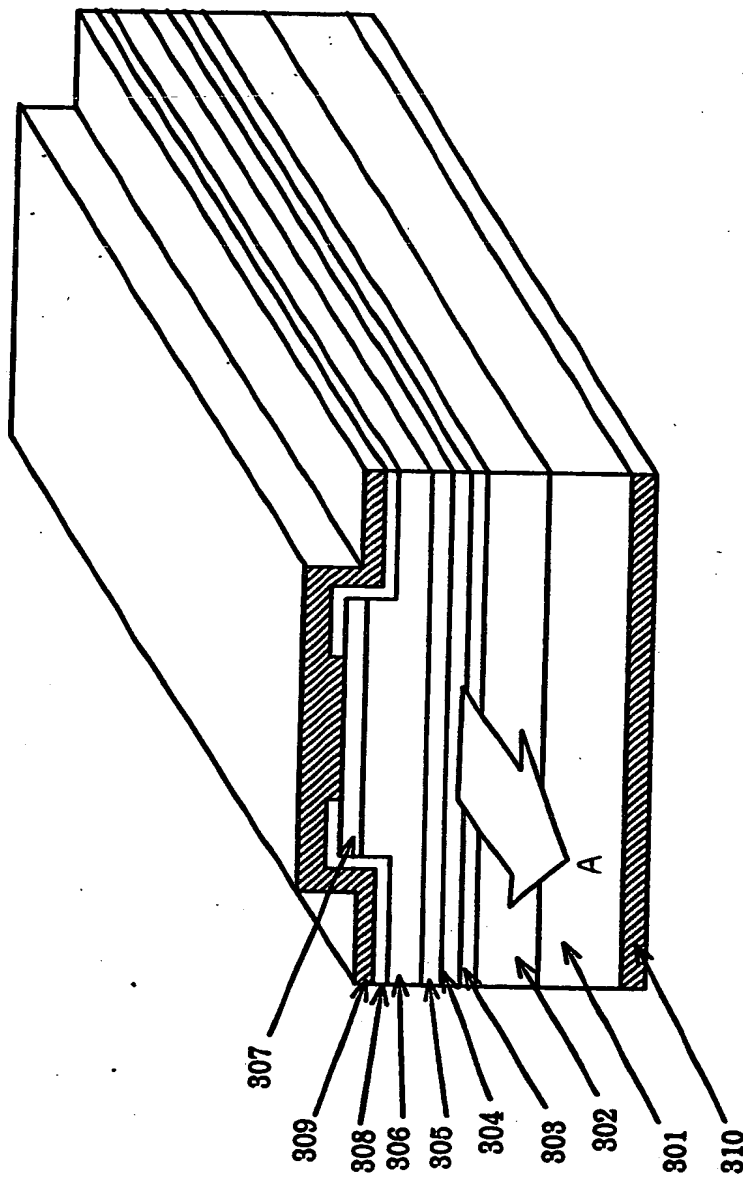
【図4】



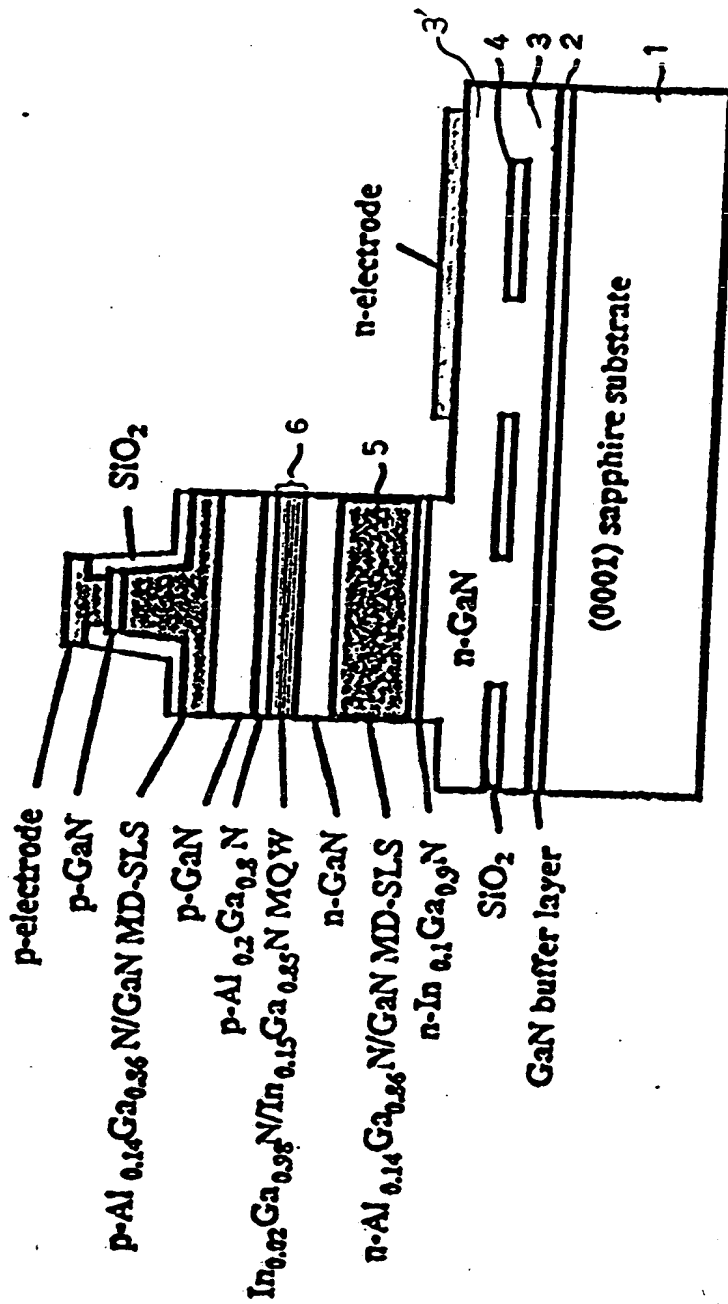
【図 5】



【図6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工程を複雑化させることなく、高価な反応容器を用いることなく、かつ、結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶を提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供する。

【解決手段】 アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質との混合融液と少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させる際、反応容器内には、混合融液103を保持する混合融液保持容器102が設けられ、混合融液保持容器102は、その容器内形状102aが、混合融液103中に溶存窒素の局所的な濃度分布を生じさせる形状のものとなっている。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー